

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **58-054563**(43)Date of publication of application : **31.03.1983**

(51)Int.Cl.

H01M 4/86
C25B 11/02
G01N 27/30(21)Application number : **56-153068**(71)Applicant : **TOSHIBA CORP**(22)Date of filing : **29.09.1981**(72)Inventor : **NAKAMURA TOSHIKI****(54) CATALYST LAYER FOR AIR ELECTRODE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To realize a catalyst layer for an air electrode which enables heavy- load discharge over a long period, has an excellent liquidleakage resistance and can be easily made thin by stacking together two porous conductive catalyst layers which contain a water-repellent binding agent and is used as an air-side layer and an electrolyte-side layer.

CONSTITUTION: A porous conductive catalyst layer is prepared by mixing or kneading a powder or a liquid of a water-repellent binding agent into either simple active-carbon powder, or active carbon powder supporting a catalyst such as tungsten carbide, nickel, silver, platinum or palladium coated with nickel tungstate or palladium-cobalt having an electrochemical reducing ability to oxygen gas, and forming the mixture into a sheet with a given thickness. As the above water-repellent binding agent, a matter which has an excellent water-repellent property and a high electrolyte resistance as well as a binding property, such as polyethylene, polystyrene, acrylic resin, Neoprene or chloroprene, is preferred. The proportion by weight of the above water-repellent binding agent to the air-side layer is larger than that to the electrolyte-side layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—54563

⑪ Int. Cl.³

H 01 M 4/86

C 25 B 11/02

G 01 N 27/30

識別記号

庁内整理番号

7268—5H

6761—4K

7363—2G

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月31日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 空気電極の触媒層

京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑮ 特 願 昭56—153068

⑯ 出 願 昭56(1981)9月29日

⑰ 発 明 者 中村敏昭

川崎市幸区小向東芝町1番地東

⑱ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

⑲ 代 理 人 弁理士 津国肇

明 細 書

1 発明の名称

空気電極の触媒層

2 特許請求の範囲

1 いずれも撥水性結着剤を含有する2つの導電性多孔質触媒層を、それぞれ空気側層及び電解液側層として一体的に積層して成る空気電極の触媒層であつて、該空気側層の該撥水性結着剤の含有比率(重量%)が、該電解液側層の該撥水性結着剤の含有比率(重量%)よりも大であることを特徴とする空気電極の触媒層。

2 該空気側層の厚みと該層の該撥水性結着剤の含有比率(重量%)との積が、該電解液側層の厚みと該層の該撥水性結着剤の含有比率(重量%)との積に対し、8.0倍以下の値である特許請求の範囲第1項記載の空気電極の触媒層。

3 発明の詳細な説明

本発明は、水素/酸素燃料電池、空気/金属電池又

は酸素センサ等の空気電極に用いて有効な触媒層に関し、更に詳しくは重負荷放電が可能で、耐漏液性にもすぐれる空気電極の触媒層に関する。

従来から、各種の燃料電池、空気電池、ガルバニ型の酸素センサ等の空気電極にはガス拡散電極が用いられている。

このガス拡散電極としては、当初は厚く、単一の多孔質触媒層から成るものが用いられてもたが、現在では、電池に対する薄型化の要求及び耐漏液性の改善要求から薄い多孔質触媒層に撥水性材料の層を一体的に添着して成る2層構造の電極が用いられるようになっていた。また、漏液の許されない場合、例えば水中の溶存酸素ガス濃度の検出に用いるガルバニ型酸素センサにあつては、上記の2層構造の電極の撥水性層の上に更に耐電解液性・ガス透過性の無孔性フィルムを一体的に添着して空気電極を構成することが行なわれている。

多孔質触媒層と撥水性層とから基本的には構

成される空気電極は、更に例えばニッケルネットのような集電体が一体的に添着されて実用の空気電極となる。

さて、このような空気電極にあつては、多孔質触媒層はその細孔内に気相（空気）—固相（触媒とそれを担持する基材）—液相（電解液）の三相帯を形成し、該三相帯において酸素ガスの電気化学的還元反応が進行する。その結果、該多孔質触媒層に一体的に添着されている集電体を介して電流を取り出すことができる。したがつて、多孔質触媒層は、例えば活性炭粉末単独又は活性炭、黒鉛若しくは各種金属の導電性材料の粉末を基材とし、これに酸素ガスに対し電気化学的還元能を有する触媒を担持せしめて構成されている。代表的なものとしては、例えば酸素還元過電圧の低いニッケルタンゲステン酸、パラジウム・コバルトで被覆された炭化タンゲステン、ニッケル、銀、白金、パラジウムなどを担持せしめた活性炭粉末に、例えばポリテトラフルオロエチレンで結着した多孔質体を形

0.50mm程度になる。又該多孔質の孔径が均一ではなく大きな孔径の孔が存在する事から、空気電極の対極での体積膨張等によつて電池内圧上昇を生じ、特に密閉型電池の場合には漏液現象を引き起すことがある。一方、漏液を防止するために薄いガス透過性の無孔性フィルムを接着剤等を用いて更にガス側に貼着した空気電極においては、漏液現象を完全に防止でき、かつその厚みも約1.25mm程度まで薄くする事もできるが、この際には10mA/cm²以上の大電流で連続して放電を行うのは非常に困難となる。

一方、他の形式の空気電極として、活性炭やニッケルのような導電性の基材粉末に各種の触媒を担持せしめたものを、ポリテトラフルオロエチレンのような撥水性材料の粉末と混合し、得られた混合粉末を加圧成形して成るものが知られている。このとき撥水性材料の粉末は基材粉末の結着剤として機能する。この場合の空気電極は2層構造ではなく、撥水性材料が多孔質触媒層内に均一に分散するものである。この形式

成し、これを金属多孔質体、カーボン多孔質体又はカーボン繊維不織布と一体化して構成されたものがある。

また、撥水性層としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン—ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン—テトラフルオロエチレン共重合体のようなフッ素樹脂又はポリプレピレンに代表される撥水性材料の粉末の焼結体、繊維を加熱処理して不織布化した紙状のもの、織布状のもの、フィルム状のものが広く用いられている。

しかしながら、上記のような従来構造の空気電極においては、薄く耐漏液性にすぐれ、かつ重負荷放電が要求される用途（例えば薄型の空気／亜鉛電池）を必ずしも満足せしめることがなかつた。

例えば、撥水性層として上記したようなフッ素樹脂の粉末を焼結して得た多孔質を用いた場合、約20mA/cm²というかなり重負荷の連続放電を行う事ができるが、その厚みは0.125～

の空気電極は、多孔質触媒層に添着される撥水性層が不要となるため、全体の厚みに対して多孔質触媒層を厚くする（触媒量を多くする）とができるので、重負荷放電が可能となる。逆に、所定電流による重負荷放電にとつては、その厚みを薄くすることができる。しかしながら、この形式の空気電極においては、親水性の基材又は触媒の面がかなりの程度露出しているため、時間の経過とともに電解液が徐々に多孔質触媒層内に浸透して三相帯の有効面積を漸減せしめる。その結果、重負荷放電の安定性が阻害されるという不都合な事象が生ずる。

本発明者は、撥水性層を添着せず均一に撥水性材料が分散された形式の空気電極の多孔質触媒層における上記のような欠点を解消するために鋭意研究を重ねた結果、該多孔質触媒層の空気側の撥水性を電解液側の撥水性よりも高めれば、両者のバランスする部分では好適な三相帯が形成される可能性大との着想を得、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、長期に亘る重負荷放電が可能で、耐漏液性にもすぐれ、かつ薄くすることが容易な空気電極の触媒層の提供を目的とするものである。

本発明の触媒層は、いずれも撥水性結着剤を含有する2つの導電性多孔質触媒層を、それぞれ空気側層及び電解液側層として一体的に積層して成る空気電極の触媒層であつて、該空気側層の該撥水性結着剤の含有比率（重量％）が、該電解液側層の該撥水性結着剤の含有比率（重量％）よりも大であることを構成上の特徴とする。

本発明の触媒層は2つの導電性多孔質触媒層を積層した複合触媒層である。

これらの導電性多孔質触媒層は、酸素ガスに対して電気化学的還元能を有するニッケルタンタム酸、パラジウム・コバルトで被覆された炭化タンタム酸、ニッケル、銀、白金、パラジウム等の触媒を担持させた活性炭粉末又は活性炭の単独粉末を、撥水性結着剤の粉末又は

気電極に適用した場合、空気側層内の細孔には電解液が浸透しにくくなり、また電解液側層の細孔内には電解液が適度に浸透するので、2つの層の境界面又はその近傍においては、電解液の浸透と撥水が微妙にバランスを保つことによつて、酸素ガスの電気化学的還元反応をする三相帯が長期に亘り安定して存在できるようになる。

また、空気側層の厚みを大きくすれば、該層の撥水機能も大きくなるので耐漏液性は向上する。しかしながら、その厚みが過大になると、全体の電気抵抗が増大すること、酸素ガスの拡散に対する妨害が増大することなどの悪影響が派生し、その結果、重負荷放電が制限されるといふ事態も生ずることになる。

そこで、本発明者は、空気側層と電解液側層のそれぞれの厚み（ t_a, t_e : μ ）、及び各層に含有されている撥水性結着剤の比率（ x_a, x_e : 重量％）との関係につき調査したところ、 $t_a \times x_a / t_e \times x_e$ の値が8.0以下のとき、複合

液と混合又は混練し、これを所定の方法、例えばロール成形して所定の厚みのシートにすることによつて得られる。このとき、用いる撥水性結着剤としては、結着性ととも撥水性と耐電解液性の良好なものであれば何を用いてもよいが、とくに、ポリテトラフルオエチレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ネオプレンやクロロブレンのような合成ゴムを好ましいものとしてあげることができる。

複合触媒層を構成する2つの導電性多孔質触媒層のうち、1つは空気側層、他の1つは電解液側層である。

本発明において、空気側層と電解液側層にそれぞれ含有される撥水性結着剤の量は、その含有比率において異なる。すなわち、空気側層内の撥水性結着剤の含有比率は、その重量％において電解液側層のそれよりも大きいことを特徴とする。

かくすることによつて、この複合触媒層を空

触媒層は重負荷放電特性及び耐漏液性にすぐれることを見出した。 $t_a \times x_a / t_e \times x_e$ の値が上記の値をはずれると、電解液側層と比較して空気側層の厚さが増大し、しかも撥水性結着剤含有量（重量％）が過大になるため、空気電極の電気抵抗が増大するのみならず、空気電極全体の厚みを増したときよりも、はるかに酸素ガスの拡散を妨害することになる。

本発明の複合触媒層の作成にあつては、予め、 x_a, x_e, t_a, t_e の異なる導電性多孔質触媒層のシートを常法により作成しておき、これを $x_a \times t_a / x_e \times t_e$ の値が上記範囲になるように組合せて積層したうえ、圧着する。このとき、集電体（例えばニッケルネット）を各シートの間、又は電解液側層の表面に挟持又は載置して同時に圧着して一挙に空気電極を形成することもできる。

以下に本発明を実施例に基づいて説明する。

実施例

導電性触媒粉末として活性炭の粉末（平均粒

径80 μ)、撥水性結着剤としてポリテトラフロロエチレン粉末(平均粒径15 μ)のデイスパーションを用い、第1表に示したような x_a , t_a , x_o , t_o の導電性多孔質触媒層シートを作成した。

各シートを積層し、50~100 kg/cm^2 の圧力で圧着し一体的構造の複合触媒層試料を7枚作成した。試料1~5が本発明の実施例、試料6~7は比較例である。

第 1 表

| | 空気側層 | | | 電解液側層 | | | $x_a x_{t_a} / x_o x_{t_o}$ |
|-----|-----------------------------|---------------|---------------|-----------------------------|---------------|---------------|-----------------------------|
| | x_a (mm ²) | t_a (mm) | $x_a x_{t_a}$ | x_o (mm ²) | t_o (mm) | $x_o x_{t_o}$ | |
| 試料1 | 30 | 0.30 | 9.0 | 25 | 0.45 | 11.25 | 0.80 |
| 2 | 40 | 0.22 | 8.8 | 20 | 0.49 | 9.80 | 0.90 |
| 3 | 50 | 0.17 | 8.5 | 15 | 0.57 | 8.55 | 0.99 |
| 4 | 60 | 0.15 | 9.0 | 20 | 0.41 | 8.20 | 1.10 |
| 5 | 90 | 0.65 | 58.5 | 25 | 0.39 | 9.75 | 6.00 |
| 6 | 10 | 0.90 | 9.0 | 25 | 0.45 | 11.25 | 0.8 |
| 7 | 90 | 1.25 | 112.5 | 25 | 0.45 | 11.25 | 10.0 |

各複合触媒層の $x_a x_{t_a} / x_o x_{t_o}$ の値はそれぞれ第1表に併記した。

これら複合触媒層の電解液側層の上に0.15 \times 40メッシュのニッケルネットを、空気側層の表面には平均孔径3 μ 、厚み100 μ のポリテトラフロロエチレンフィルムを当接し、全体を100 kg/cm^2 で加圧して、7個の空気電極を作成した。また、活性炭の粉末(平均粒径80 μ)、ポリエチレン粉末(平均粒径35 μ)を150 $^\circ\text{C}$ で混練した後、ロール圧延してシートとした。 x_a , t_a , x_o , t_o は第2表に示したとおりであった。

第 2 表

| | 空気側層 | | | 電解液側層 | | | $x_a x_{t_a} / x_o x_{t_o}$ |
|------|-----------------------------|---------------|---------------|-----------------------------|---------------|---------------|-----------------------------|
| | x_a (mm ²) | t_a (mm) | $x_a x_{t_a}$ | x_o (mm ²) | t_o (mm) | $x_o x_{t_o}$ | |
| 試料 8 | 30 | 0.30 | 9.0 | 25 | 0.45 | 11.25 | 0.80 |
| 9 | 90 | 0.65 | 58.5 | 25 | 0.39 | 9.75 | 6.00 |
| 10 | 10 | 0.90 | 9.0 | 25 | 0.45 | 11.25 | 0.8 |
| 11 | 90 | 1.25 | 112.5 | 25 | 0.45 | 11.25 | 10.0 |

第 3 表

| | | 1.0 V以下に降下する ときの電流値 (mA/cm ²) | 電解液漏洩までの時間 (hr) |
|-----|------|---|--------------------|
| 実施例 | 試料 1 | 50 | 61 |
| | " 2 | 47 | 63 |
| | " 3 | 48 | 62 |
| | " 4 | 48 | 62 |
| | " 5 | 40 | 65 |
| 比較例 | " 6 | 49 | 30 |
| | " 7 | 18 | 72 |
| 実施例 | " 8 | 44 | 50 |
| | " 9 | 38 | 60 |
| 比較例 | " 10 | 41 | 28 |
| | " 11 | 15 | 70 |

試料 1～7 の場合と同様にして 4 枚の複合酸
鉄層を作成した。試料 8～9 が実施例、試料 10
～11 は比較例である。これらの複合酸鉄層を
用いて、試料 1～7 の場合と同様にして 4 個の
空気電極を作成した。

ついで、各空気電極と量比で 3 倍の水銀でア
マルガム化した 60～150 メッシュ細過の
亜鉛粉末をゲル状電解液（水酸化ナトリウム溶
液中にゲル化剤を分散して調製したもの）に分
散させて成る亜鉛極とポリアミド不織布から成
るセパレータとから空気／亜鉛電池を 11 個組
立てた。

これらの電池を 25℃ 空气中で 16 時間放置
した後、各種の電流で 5 分間放電し、5 分後の
端子電圧が 1.0 V 以下に降下するときの電流値
を測定した。また、各電池に 500 Ω 定抵抗を
接続し、25℃ で連続放電した。空気側層から
電解液が漏洩するまでの時間を測定した。

以上の結果を、第 1 表、第 2 表の試料番号に
対応させて第 3 表に一括して示した。

その性能評価を行つたが、他の電解液、例えば
塩化アンモニウムや水酸化カリウムや水酸化リ
チウム、水酸化セシウム、水酸化ルビジウム等
をこれら溶液に混合した溶液を用いても同様の
効果が得られる事は言うまでもない。又空気－
鉄電池等にも用いる事ができる。

以上詳述の如く、本発明の酸鉄層を用いる事
により極めて重負荷放電が可能で、かつ耐漏液
性にすぐれる空気電極を容易に得る事ができ
るので、その工業上利用価値は大きい。

上表から明らかな如く、本発明に係る空気電極
を用いる事により、重負荷放電が可能となり、
しかも耐漏液性が向上する。

なお上記実施例においては水酸化ナトリウム
を電解液とする空気－亜鉛電池を組み立てて、